

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02621211 **Image available**
PRODUCTION OF FLUORINE-CONTAINING POLYMER HAVING CYCLIC
STRUCTURE

PUB. NO.: 63-238111 [JP 63238111 A]
PUBLISHED: October 04, 1988 (19881004)
INVENTOR(s): NAKAMURA HIDE

 SAMEJIMA SHUNICHI
 KANBA MOTOI
 KOJIMA GEN

APPLICANT(s): ASAHI GLASS CO LTD [000004] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 62-071777 [JP 8771777]
FILED: March 27, 1987 (19870327)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain the titled amorphous, transparent and solvent-soluble polymer having excellent heat resistance, etc., by radically polymerizing a specific perfluoro ether having two terminal double bonds and forming a polymer having a ring structure in the backbone chain.

CONSTITUTION: (A) A perfluoro ether, expressed by formula I (n is 0-5; m is 0-5 and $n+m$ is 1-6) and having two terminal double bonds is radically polymerized to form (B) a polymer having a ring structure expressed by formula II in the polymer backbone and afford the aimed polymer. Furthermore, a perfluoroallyl vinyl ether expressed by formula III is preferred as the component (A).

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-238111

⑤ Int. Cl.⁴C 08 F 16/32
14/18

識別記号

MLA
MKS
101
MKZ

庁内整理番号

8620-4J
7602-4J

④ 公開 昭和63年(1988)10月4日

// C 08 F 16/24

8620-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 環状構造を有する含フッ素重合体の製造方法

⑭ 特 願 昭62-71777

⑮ 出 願 昭62(1987)3月27日

⑯ 発 明 者 中 村 秀 東京都世田谷区豪徳寺1-33-31-202
 ⑯ 発 明 者 鮫 島 俊 一 東京都中野区中央2-49-15
 ⑯ 発 明 者 神 庭 基 神奈川県横浜市神奈川区三枚町543
 ⑯ 発 明 者 小 島 弦 東京都町田市つくし野2-11-7
 ⑰ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
 ⑱ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

環状構造を有する含フッ素重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式 $CF_2-CF(CF_2)_nO(CF_2)_mCF-CF_2$ (ただし、 n は 0~5、 m は 0~5 であり、 $n+m$ は 1~6 である) で表わされる末端二重結合を二つ有するパーフルオロエーテルをラジカル重合せしめ、重合体主鎖に環構造を有する重合体を生成せしめることを特徴とする環状構造を有する含フッ素重合体の製造方法。

2. パーフルオロエーテルが $CF_2-CF-O-CF_2-CF_2-CF_2$ なるパーフルオロアルキルビニルエーテルである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

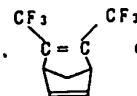
[産業上の利用分野]

本発明は、環状構造を有する含フッ素重合体の製造方法に関し、更に詳しく言えば、末端二

重結合を二つ有する特定のパーフルオロエーテルをラジカル重合せしめることからなる重合体主鎖に環構造を有する含フッ素重合体の新規製造方法に関する。

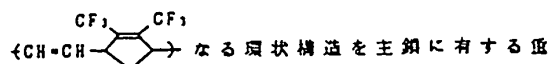
[従来の技術]

従来、含フッ素重合体としては種々のものが知られており、ポリテトラフルオロエチレンをはじめとして工業的に実用されているものも多い。しかしながら、これらは殆んどがフルオロオレフィンもしくは側鎖にフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートなどのビニルモノマーに基づく直鎖状の主鎖を有する重合体である。あるいはまた、ヘキサフルオロプロピレンオキシドの開環重合により得られるパーフルオロポリエーテルの如き高分子化合物も知られているが、この場合もやはり主鎖構造は直鎖状である。さらに最近、



の如きモノマーをタングステン、モリブデン系の触媒を用い

て開環メタセシス重合させることにより、



なる環状構造を主鎖に有する重合体の合成が試みられている (A. Alimuniar et al., Polymer, 1986 27 1281)。これらはいずれも通常のビニル重合もしくは開環、開環メタセシス重合であって、直鎖状モノマーから開環重合によって主鎖に環構造を導入するものではない。

従かに、一般式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_x\text{CF}=\text{CF}_2$ (ただし、 x は 1~5) が γ -線により環化重合することが知られている (L.A. Waal, Fluoro Polymer, Wiley-Science, 4, High Pressure Polymerization, P.127)。また、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CFCI}-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}_2$ が重合し、耐熱、耐酸化性に優れた透明な強い弾力性のあるフィルムを与えることが知られている (D.S. Ballentine et al., U.S. Atomic Energy Com. B, NL-294(T-50) 18, 1954)。しかしながら、これらはいずれも 1 万 atm 以上の高圧を必要とする高圧重合法で

に円滑有利に製造し得る手段は、前述の通り、これまでのところ殆んど知られていない。また、上記パーフルオロジメチレンビス (パーフルオロビニルエーテル) の如きモノマーを用いた環化重合においては、上記のような大希釈条件下の重合という制約の他、重合反応系におけるゲル化の副生という難点が認められる。

本発明者は、上記問題点の認識に基づいて、主鎖に環構造を有する含フッ素重合体の製造について鋭意研究、検討を重ねた結果、パーフルオロアリルビニルエーテルの如き特定のモノマーを採用しラジカル重合せしめることにより、驚くべきことに、超高圧条件や大希釈条件を採用しなくても、ゲル化の副生を抑えて円滑有利に目的とする含フッ素重合体を製造し得ることを見出すに至った。

[問題点を解決するための手段]

かくして本発明は、前述の如き新規知見に基づいて完成されたものであり、一般式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{O}(\text{CF}_2)_m\text{CF}=\text{CF}_2$ (ただし、 n は

あり、工業的に実施するには困難な重合法であるという難点を有している。

さらに、英国特許第 1106344 号、米国特許第 3418302 号などには、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ なるパーフルオロジメチレンビス (パーフルオロビニルエーテル) をモノマーとして環化重合せしめる方法が記載されている。しかしながら、この重合法ではモノマー濃度が 12 重量% 以下の希釈条件下でのみ環化重合するという制約がある。モノマー濃度が 12% 以上の場合には、 $\langle \text{CF}_2-\text{CF} \rangle$ なる繰返し単位を有する $\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4)_m\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$

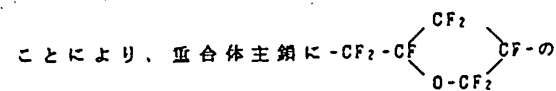
する重合体が生成すると記載されている。モノマー濃度を 12% 以下にしなければならないということは、大量の希釈溶媒を使用しなければならないので、工業的実施に対して不利である。

[発明の解決しようとする問題点]

本発明者の研究によれば、含フッ素重合体、特にパーフルオロ重合体に関し、直鎖状モノマーから主鎖に環構造を有する重合体を工業的

に製造し得る手段は、前述の通り、これまでのところ殆んど知られていない。また、上記パーフルオロジメチレンビス (パーフルオロビニルエーテル) の如きモノマーを用いた環化重合においては、上記のような大希釈条件下の重合という制約の他、重合反応系におけるゲル化の副生という難点が認められる。

本発明においては、特定のパーフルオロエーテルを使用することが重要であり、例えば、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}_2$ をラジカル重合せしめる



ことにより、重合体主鎖に $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{O}-\text{CF}_2)-\text{CF}_2-$ の如き環構造を有する含フッ素重合体を円滑有利に製造し得るものである。

上記一般式中の n, m はそれぞれ 0~5 の整数であり、 $n+m$ が 1~6 となる組み合わせの中から選ばれる整数である。好ましくは n, m がそれぞれ 0~3 の整数で、 $n+m$ が 1~4、さらに好ましくは n, m がそれぞれ 0~2 の整数で、

$n + m$ が 1~3 のものが採用される。

上記特定のパーフルオロエーテルとしては、パーフルオロアリルビニルエーテル ($CF_2=CFOCF_2CF=CF_2$)、パーフルオロジアリルビニルエーテル ($CF_2=CFCF_2OCF_2CF=CF_2$)、パーフルオロブテニルビニルエーテル ($CF_2=CFOCF_2CF_2CF=CF_2$)、パーフルオロブテニルアリルビニルエーテル ($CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2CF=CF_2$)、パーフルオロブテニルビニルエーテル ($CF_2=CFCF_2CF_2OCF_2CF_2CF=CF_2$)などが例示されるが、本発明においては、 n, m のいずれか一方が 0 のもの、すなわち $CF_2=CF_2O-$ なるビニルエーテル基を一つ有するものが重合反応性、閉環重合性、ゲル化抑制などの点で好ましく採用され、特にパーフルオロアリルビニルエーテル ($CF_2=CFOCF_2CF=CF_2$) が好適な例として挙げられる。

かかる特定のパーフルオロエーテルは、比較的温和な条件下で重合し、主鎖に環状構造を有する重合体を与えるという驚くべき事実が見出され、本発明に至ったものである。すなわち、

フェニルエチル) アゾジフェニルメタン、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル 2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサノカルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)の如きアゾ化合物、ステアロイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジ-イソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジハイドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、

重合方法としては、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、例えば有機、無機ラジカル開始剤、光、電離性放射線あるいは熱による重合などが挙げられる。ラジカル開始剤としては、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタノイックアシッド)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド)、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(イソブチルアミド)ジハイドレート、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、(1-

ジクミルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサノ-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルパーベンゾエート、t-ブチルパーアセテート、t-ブチルパーバレート、t-ブチルパーイソブチレート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルジパーフタレート、t-ブチルパーラウレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサノ-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ-パーフルオロタノイックパーオキシド、ジ-パーフルオロ-3-オキサ-2-メチルヘキサノイックパーオキシド、ジ-パーフルオロノナノイックパーオキシドの如き有機パーオキシド、 $K_2S_2O_8$ 、 $(NH_4)_2S_2O_8$ の如き無機パーオキシドなどが例示される。光としては、可視光、紫外線などが例示され、光増感剤を併用することもできる。電離性放射線としては ^{60}Co 、 ^{192}Ir 、 ^{137}Cs 、

^{137}Cs などの放射性同位元素からの γ 線、 β 線、 α 線などや、電子線加速器による電子線などが例示される。

重合の方法もまた特に限定されるものではなく、モノマーをそのまま重合に供するいわゆるバルク重合、モノマーを溶解する弗化炭化水素、塩化炭化水素、弗塩化炭化水素、アルコール、ハイドロカーボン、その他の有機溶媒中行なう溶液重合、水性媒体中で適当な有機溶剤の存在下或いは非存在下に行なう懸濁重合、水性媒体に乳化剤を添加して行なう乳化重合などが例示される。重合を行なう温度や圧力も特に限定されるものではないが、モノマーの沸点、所用加熱源、重合熱の除去等の諸因子を考慮して適宜設定することが望ましい。例えば、 0°C ～ 200°C の間で好適な温度の設定を行なうことができ、室温～ 100°C 程度ならば実用的にも好適な温度設定を行なうことができる。また重合圧力としては減圧下でも加圧下でも良く、実用的には常圧～ 100 気圧程度、更には常圧～ 50 気

レキシブルであるので二つの二重結合が分子内で近付くのが容易になって、低い圧力下でも環化重合が進行すると考えられ、また一個のエーテル結合の介在により二つの二重結合の反応性に何らかの差異を生じさせやすくなって、高い希釈条件を採用しなくても重合反応中のゲル化の副生を抑制できるものと考えられる。なお、かかる説明は本発明の理解の助けとするものであり、本発明を何ら限定するものでないことは勿論である。

【実施例】

次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、かかる説明によって本発明が何ら限定されるものでないことは勿論である。

実施例 1

パーフルオロアリルビニルエーテルの 30g 及び重合開始剤ジイソプロピルパーオキシジカーボネート（以下、 IPP と略記する）の 0.3g を 100cc の硝子コルベンに入れた。凍結脱気を2回繰り返した後に 25°C で16時間重合した。重合

圧程度でも好適な重合を実施できる。

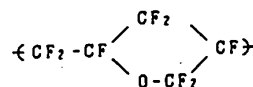
本発明で得られる含フッ素重合体は、主鎖に環構造を有していることから、非晶質で透明で溶媒可溶な重合体でありながら、高い化学的安定性や耐熱性などを備えている。また、低屈折率、高い光線透過率、高 $\text{H}\alpha$ 選択透過性なども備えている。さらに、本発明の含フッ素重合体は、従来の含フッ素重合体では達成困難であったような超薄膜化をピンホールなどの欠陥のない状態で達成可能である。これらの特性から本発明含フッ素重合体の有用性を示す具体的な応用分野としては、例えば、透明なコーティング用材料、塗料用材料、絶縁フィルム用材料、耐候フィルム用材料、光学材料、分離膜用材料などが挙げられる。

【作用】

本発明において、特定のパーフルオロエーテルを使用することにより環化重合に超高压条件や高希釈条件の採用を必要としなくなった機構は必ずしも明確でないが、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 結合はフ

中の圧力は大気圧よりも低かった。重合の結果、重合体を 4.5g 得た。

この重合体の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、モノマーにあった二重結合に起因する 1730cm^{-1} 付近の吸収はなかった。また、この重合体をパーフルオロベンゼンに溶解し ^{19}F のNMRスペクトルを測定したところ、以下の繰り返し構造を示すスペクトルが得られた。



この重合体の固有粘度 $[\eta]$ は、フロリナートFC-75（商品名：3M社製のパーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）を主成分とした液体、以下、FC-75と略記する）中 30°C で 0.50 であり、重合度の高いことが判った。

重合体のガラス転位点は 69°C であり、室温ではタフで透明なガラス状の重合体である。また、 10% 熱分解温度は 462°C であり、熱的安定性が高かった。さらに、この重合体は無色透明

であり、屈折率は1.34と低く、光線透過率は95%と高かった。

この重合体の各種の気体の透過係数を測定した。以下に測定結果と透過係数比を示す。

気 体	透過係数 $\times 10^{10}$ ($\text{cm}^3\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$)
He	10.8
H ₂	2.6
CO ₂	8.2
O ₂	3.9
Ar	—
N ₂	0.87
CO	—
CH ₄	0.24

気体対	透過係数比
He / N ₂	12.2
He / CH ₄	45.2
CO ₂ / CH ₄	3.5
H ₂ / CO	—
H ₂ / N ₂	3.0
O ₂ / N ₂	4.4

実施例 2

パーフルオロアリルビニルエーテルの10g、トルクロトリフルオロエタンの10gと重合開始剤IPPの10mgを50ccの硝子コルベンに入れ

マを採用することにより、重合体主鎖に環構造を有する含フッ素重合体を円滑有利に製造し得るという優れた効果を有し、特に直鎖状モノマーから超高压条件や高希釈条件などを採用することなく環化重合を達成するという効果を有する。また、本発明により得られる主鎖に環構造を有する含フッ素重合体は、含フッ素重合体としての優れた特性、例えば耐熱性、化学的安定性などを備えながら、非晶質で透明で溶媒可溶の重合体である。このような特性から、本発明の含フッ素重合体は、ピンホールなど欠陥のない超薄膜化が可能であるという効果も認められ、光学材料、コーティング材料、分離膜素材などへの用途範囲拡大という利点もある。

た。凍結脱気を2回繰り返した後に40℃で14時間重合した。重合中の圧力は大気圧よりも低かった。重合の結果、重合体を6.1g得た。

この重合体の固有粘度 $[\eta]$ はFC-75中30℃で0.37であり、高分子量重合体であることがわかった。得られた重合体は、¹⁹F NMRスペクトルから実施例1と同様の重合体であることがわかった。

実施例 3

パーフルオロアリルビニルエーテルの30g及び重合開始剤 $(\text{C}_3\text{F}_7\text{CO})_2$ の10mgを50ccの硝子コルベンに入れた。凍結脱気を2回繰り返した後に30℃で16時間重合した。重合中の圧力は大気圧よりも低かった。重合の結果、重合体を18g得た。

この重合体の固有粘度 $[\eta]$ はFC-75中30℃で0.505であった。

〔発明の効果〕

本発明は、特定のパーフルオロエーテルモノ

代理人(弁護士) 内田 明
代理人(弁護士) 萩原 亮一
代理人(弁護士) 安西 篤夫
代理人(弁護士) 平石 利子